

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026729

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C09D 5/16

C09D129/10

C09D143/04

(21)Application number : 11-365790

(71)Applicant : CHUGOKU MARINE PAINTS LTD

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : TSUBOI MAKOTO
YOSHIKAWA EIICHI
OYA MASAOKI
KOZONO YUKIO
NAKAMURA NAOYA

(30)Priority

Priority number : 11133307 Priority date : 13.05.1999 Priority country : JP

(54) ANTIFOULING COATING MATERIAL COMPOSITION, ANTIFOULING COATING FILM FORMED FROM THE COMPOSITION, ANTIFOULING USING THE COMPOSITION AND HULL OF SHIP OR UNDERWATER STRUCTURE COATED WITH THE COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antifouling coating film hardly cracking in the coating film, having improved adhesivity of the coating film and excellent antifouling performances.

SOLUTION: This antifouling coating material composition comprises a copolymer which consists of (a) a silyl (meth)acrylate component unit of $-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3)-$ [R is a hydrogen atom or a methyl group; R1 and R2 are each a 1-10C straight-chain alkyl group, a phenyl group or trimethylsilyloxy group; and R3 is a 1-18C alkyl group, a 6-10C phenyl group or a trimethylsilyloxy group], (c) a silyl (meth)acrylate component unit of $-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOSiR}_4\text{R}_5\text{R}_6)-$ [R is a hydrogen atom or methyl group; R4 and R5 are each a cycloalkyl group; and R6 is a 1-10C straight-chain alkyl group, a 3-10C branched or cycloalkyl group or a 6-10C phenyl group or trimethylsilyloxy group] and another unsaturated monomer component unit and has $\leq 200,000$ Mw.



Espacenet

Bibliographic data: JP 2001026729 (A)

ANTIFOULING COATING MATERIAL COMPOSITION, ANTIFOULING COATING FILM FORMED FROM THE COMPOSITION, ANTIFOULING USING THE COMPOSITION AND HULL OF SHIP OR UNDERWATER STRUCTURE COATED WITH THE COATING FILM

Publication date: 2001-01-30

Inventor(s): TSUBOI MAKOTO; YOSHIKAWA EIICHI; OYA MASAOKI; KOZONO YUKIO; NAKAMURA NAOYA +

Applicant(s): CHUGOKU MARINE PAINTS +

Classification: - international: **C09D129/10; C09D143/04; C09D5/16;** (IPC1-7): C09D129/10; C09D143/04; C09D5/16
- European:

Application number: JP19990365790 19991224

Priority number(s): JP19990365790 19991224; JP19990133307 19990513

Also published as: • JP 4493771 (B2)

Abstract of JP 2001026729 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antifouling coating film hardly cracking in the coating film, having improved adhesivity of the coating film and excellent antifouling performances. **SOLUTION:** This antifouling coating material composition comprises a copolymer which consists of (a) a silyl (meth)acrylate component unit of -CH₂-CR (COOSiR₁R₂R₃)- [R is a hydrogen atom or a methyl group; R₁ and R₂ are each a 1-10C straight-chain alkyl group, a phenyl group or trimethylsilyloxy group; and R₃ is a 1-18C alkyl group, a 6-10C phenyl group or a trimethylsilyloxy group], (c) a silyl (meth)acrylate component unit of -CH₂-CR(COOSiR₄R₅R₆)- [R is a hydrogen atom or methyl group; R₄ and R₅ are each a cycloalkyl group; and R₆ is a 1-10C straight-chain alkyl group, a 3-10C branched or cycloalkyl group or a 6-10C phenyl group or trimethylsilyloxy group] and another unsaturated monomer component unit and has ≤200,000 Mw.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26729

(P2001-26729A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	データベース* (参考)
C 0 9 D 5/16		C 0 9 D 5/16	4 J 0 3 8
129/10		129/10	
143/04		143/04	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平11-365790	(71) 出願人	390033628 中国塗料株式会社 広島県大竹市明治新開1番地の7
(22) 出願日	平成11年12月24日 (1999.12.24)	(72) 発明者	坪 井 誠 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-133307	(72) 発明者	吉 川 榮 一 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内
(32) 優先日	平成11年5月13日 (1999.5.13)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体または水中構造物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (a) $-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)-$ [Rは、水素原子またはメチル基、 R^1 および R^2 は、 $\text{C}_1\sim 10$ 直鎖アルキル基またはフェニル基またはトリメチルシリルオキシ基を示し、 R^3 は、 $\text{C}_1\sim 18$ アルキル基、 $\text{C}_6\sim 10$ フェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基]で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、(b) $-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOSiR}^4\text{R}^5\text{R}^6)-$ [Rは、水素原子またはメチル基、 R^4 および R^5 は、シクロアルキル基を示し、 R^6 は、 $\text{C}_1\sim 10$ 直鎖アルキル基、 $\text{C}_3\sim 10$ 分岐またはシクロアルキル基、または $\text{C}_6\sim 10$ フェニル基またはトリメチルシリルオキシ基]で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、および他の不飽和単量体成分単位から構成され、 $\text{Mw} 20$ 万以下の共重合体を含有する防汚塗料組成物。

【効果】 塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で防汚性能に優れた防汚塗膜が得られる。

【特許請求の範囲】



〔式(I)中、Rは、水素原子またはメチル基を示し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数が1～10の直鎖アルキル基または置換されていてもよいフェニル基またはトリメチルシリルオキシ基を示し、R³は、環構造



〔式(II)中、Rは、水素原子またはメチル基を示し、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、炭素数が3～10の分岐またはシクロアルキル基を示し、R⁶は、炭素数が1～10の直鎖アルキル基、炭素数が3～10の分岐またはシクロアルキル基、または炭素数が6～10の置換されていてもよいフェニル基またはトリメチルシリルオキシ基を示す。〕で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、および(c)上記(a)成分単位および(b)成分単位以外の他の不飽和単量体成分単位から構成され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)が20万以下であるシリル(メタ)アクリレート共重合体を含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項2】(A)上記請求項1に記載のシリル(メタ)アクリレート共重合体と、(B)防汚剤と、を含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

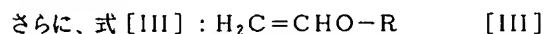
【請求項3】(A)上記請求項1に記載のシリル(メタ)アクリレート共重合体と、(B)防汚剤と、(C)酸化亜鉛とを含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項4】(A)上記請求項1に記載のシリル(メタ)アクリレート共重合体と、(B)防汚剤と、(D)無機脱水剤とを含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項5】(A)上記請求項1に記載のシリル(メタ)アクリレート共重合体と、(B)防汚剤と、(C)酸化亜鉛と、(D)無機脱水剤とを含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項6】さらに、(E)溶出促進成分を含有することを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項7】



(式[III]中、Rは炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテルから誘導される成分単位を含有するビニルエーテル系(共)重合体(F)を含有することを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項8】上記防汚剤(B)が、銅および/または無機銅化合物(B-1)である請求項2～7の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項9】上記防汚剤(B)が、有機防汚剤(B-2)である請求項2～7の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項10】上記防汚剤(B)が、銅および/または無機銅化合物(B-1)と、有機防汚剤(B-2)との併用系であ

【請求項1】

または分岐を有していてもよい炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が6～10の置換されていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基を示す。〕で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、

る請求項2～7の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項11】上記有機防汚剤(B-2)が、金属ビリチオン類、ビリジーン-トリフェニルボラン、アミン-トリフェニルボラン、N、N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリルの群から選ばれた少なくとも1種の有機防汚剤である請求項9～10の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項12】上記有機防汚剤(B-2)が、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンである請求項9～10の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項13】上記有機防汚剤(B-2)が、ビリジーン-トリフェニルボラン、アミン-トリフェニルボラン、N、N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリルの群から選ばれた少なくとも1種の有機防汚剤と、金属ビリチオン類と、の併用系である請求項9～10の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項14】上記有機防汚剤(B-2)が、銅ビリチオンおよび/またはジンクビリチオンと、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの併用系である請求項9～10の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項15】上記溶出促進成分(E)が、ロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸およびその金属塩のうちから選ばれた少なくとも1種である請求項6～14の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項16】上記不飽和単量体成分単位(c)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、有機カルボン酸ビニルエステルのうちから選択される1種または2種以上の化合物から誘導されるものである請求項1～15の何れかに記載の防汚塗料組成物。

【請求項17】請求項1～16の何れかに記載の防汚塗料組成物から形成されている防汚塗膜。

【請求項18】請求項1～16の何れかに記載の防汚塗料組成物を船体または海洋構造物の表面に塗布して、その表面を被覆することを特徴とする船体または海洋構造物の防汚方法。

【請求項19】請求項1～16の何れかに記載の防汚塗料組成物からなる塗膜にて船体または海洋構造物の表面が被覆されていることを特徴とする船体または海洋構造物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体または水中構造物に関し、さらに詳しくは、得られた塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で塗膜剥離が起きにくく、塗膜の加水分解速度が良好に制御され、防汚性特に高汚損環境下における防汚性や長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られる防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体または水中構造物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】船底、水中構造物、漁網などは、水中に長期間さらされることにより、その表面に、カキ、イガイ、フジツボ等の動物類、ノリ（海苔）等の植物類、あるいはバクテリア類などの各種水棲生物が付着・繁殖すると、外観が損われ、その機能が害されることがある。

【0003】特に船底にこのような水棲生物が付着・繁殖すると、船全体の表面粗度が増加し、船速の低下、燃費の拡大などを招くことがある。また、このような水棲生物を船底から取り除くには、多大な労力、作業時間が必要となる。また、バクテリア類が水中構造物などに付着・繁殖し、さらにそこにスライム（ヘドロ状物）が付着して腐敗を生じたり、更に大型の付着生物が鉄鋼構造物などのような水中構造物の表面に付着・繁殖してその水中構造物の腐食防止用の塗膜などを損傷すると、その水中構造物の強度や機能が低下し寿命が著しく低下する等の被害が生ずる虞がある。

【0004】従来では、このような被害を防止すべく、船底などには防汚性に優れた防汚塗料として、例えば、トリブチル錫メタクリレートとメチルメタクリレート等との共重合体と、亜酸化銅（ Cu_2O ）とを含有するものが塗布されていた。この防汚塗料中の該共重合体は、海水中で加水分解されてビストリブチル錫オキサイド（トリブチル錫エーテル、 $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SnBu}_3$ ；Buはブチル基）あるいはトリブチル錫ハロゲン化物（ Bu_3SnX ；Xはハロゲン原子）等の有機錫化合物を放出して防汚効果を発揮するとともに、加水分解された共重合体自身も水溶性化して海水中に溶解していく「加水

分解性自己研磨型塗料」であるため、船底塗装表面は、樹脂残渣が残らず、常に活性な表面を保つことができる。

【0005】しかしながら、このような有機錫化合物は、毒性が強く、海洋汚染、奇形魚類や奇形貝類の発生、食物連鎖による生態系への悪影響などが懸念され、これに代わり得るような錫を含有しない防汚塗料の開発が求められている。このような錫を含有しない防汚塗料としては、例えば、①特開平4-264170号公報、②特開平4-264169号公報、③特開平4-264168号公報に記載のシリルエステル系防汚塗料が挙げられる。しかしながら、これらの防汚塗料には、④特開平6-157941号公報、⑤特開平6-157940号公報などにも教示されているように、防汚性に劣り、クラック、剥離が生ずるとの問題点がある。

【0006】また、⑥特開平2-196869号公報には、トリメチルシリルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびメトキシエチルアクリレートのアゾ系重合開始剤の存在下に共重合してなり、トリメチルシリル基によりブロックされたカルボン酸基を含有するブロックされた酸官能性コポリマー（A）と、多価カチオンの化合物（B）とを含有する防汚塗料が教示されている。しかしながら、この防汚塗料から得られる塗膜は、耐クラック性が充分満足しうるものではないという問題点がある。

【0007】⑦特表昭60-500452号および特開昭63-215780号公報には、（メタ）アクリル酸のトリアルキルシリルエステルなどのオルガノシリル基を有するビニル系単量体などを他のビニル系単量体と共重合させてなり、数平均分子量が3000～40000の防汚塗料用樹脂が記載され、さらにオルトギ酸トリメチル等の有機系水結合剤、酸化第一銅等の防汚剤、ベンガラ等の顔料などを配合し得る旨記載されているが、上記⑤特開平6-157940号公報にも記載されているように、この防汚塗料用樹脂は、貯蔵中にゲル化しやすく、この防汚塗料から形成される塗膜は、耐クラック性、耐剥離性に劣るとの問題点がある。

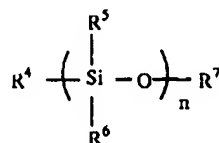
【0008】また上記⑦特表昭60-500452号に対応する特公平5-32433号公報には、毒物(a)と、式〔 $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{XCOOR})-(\text{B})-$ ；XはHまたは CH_3 であり、Rは SiR'_3 又は $\text{Si}(\text{OR}')_3$ でR'はアルキル基などを示し、Bはエチレン性不飽和単量体残基を示す〕で表される反復単位を有し、特定の加水分解速度などを有する重合体結合材(b)とからなる防汚塗料が開示され、さらに溶剤、水感受性顔料成分、不活性顔料、充填剤、遅延剤を含有し得る旨記載されているが、この公報記載の防汚塗料から得られる塗膜は、耐クラック性に劣るとの問題点がある。

【0009】⑧特開平7-18216号公報には、(A)分子内に、式(I)： $-\text{COO}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ （ $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ は

炭素数1～18のアルキル基などを示す)で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素含有単量体Aの重合体と、(B)銅または銅化合物とを主成分とする塗料組成物において、上記の(A)、(B)成分以外の必須成分として、(C)式:

【0010】

【化1】



【0011】((C)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は水素原子、炭素数1～18のアルコキシ基、シクロアルコキシ基、などを示し、 R^7 は炭素数1～18のアルキル基などを示し、 n は1～3の整数を示す)で表されるアルコキシ基含有珪素化合物を含有した塗料組成物が開示されている。また、該公報には、上記式(1)で表される基を有する単量体Aと共重合可能なビニル系単量体Bとの共重合体A-Bが含まれていてもよい旨記載され、単量体Bとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられている。

【0012】しかしながら、該公報に記載の塗料組成物から得られる塗膜は、耐クラック性や防汚性に劣るとの問題点がある。

なお、特開平7-102193号公報には、式： $\text{X}-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ (但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はいずれもアルキル基、アリール基の中から選ばれた基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。Xはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基またはフマロイルオキシ基である。)で表される単量体Aと、

式： $\text{Y}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^4$ (但し R^4 はアルキル基またはアリール基であり、Yはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基であり、 n は1～25の整数である。)で表される単量体Bとを含む単量体混合物の共重合体と、防汚剤とを必須成分として含有する塗料組成物が開示されている。さらに、該防汚剤としては、無機化合物として亜酸化銅、銅粉等の銅化合物、硫酸亜鉛、酸化亜鉛等が挙げられ、金属を含む有機化合物としてオキシ銅等の有機銅系化合物；有機ニッケル系化合物；ジンクピリチオン等の有機亜鉛系化合物；が挙げられている。しかしながら、該公報には、例えば、直鎖アルキル基含有シリル(メタ)アクリレート成分単位と分岐アルキル基含有シリル(メタ)アクリレート成分単位とを併有する有機シリルエステル基含有重合体は何ら示されていない上に、該公報に記載の塗料では防汚性に劣るとの問題点がある。

【0013】(10)特開平8-199095号公報には、

上記特開平7-102193号公報に記載の式(1)：

$\text{X}-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ で表される単量体Aと、

式(2)： $\text{Y}-(\text{CH}(\text{R}^4))-(\text{OR}^5)$ (但し R^4 はアルキル基、 R^5 はアルキル基またはシクロアルキル基である。Yはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基またはフマロイルオキシ基である。)で表される単量体Bと、必要によりこれらA、Bと共重合可能なビニル系単量体Cとを含む単量体混合物の共重合体と、防汚剤とを必須成分として含有する塗料組成物が開示されている。このビニル系単量体Cとしては、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル等が挙げられている。さらに、該防汚剤としては、無機化合物として亜酸化銅、銅粉等の銅化合物、硫酸亜鉛、酸化亜鉛等が挙げられ、金属を含む有機化合物としてオキシ銅等の有機銅系化合物；有機ニッケル系化合物；ジンクピリチオン等の有機亜鉛系化合物；が挙げられている。

【0014】(11)特開平8-269388号公報には、式(1)： $\text{X}-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ (但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はいずれも炭素数1～20の炭化水素基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。Xはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基、フマロイルオキシ基またはイタコノイルオキシ基である。)で表される単量体Aと、式(2)： $\text{Y}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^4$ (但し R^4 はアルキル基またはアリール基であり、Yはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基、フマロイルオキシ基またはイタコノイルオキシ基であり、 n は1～25の整数である。)で表される単量体Bとを含む単量体混合物の共重合体と、ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)銅塩(：銅ピリチオン)とを、必須成分として含有する塗料組成物が開示されている。さらに、上記単量体Aとして、ジメチル- γ -ブチルシリルアクリレート等が挙げられ、上記防汚剤としては、無機化合物として亜酸化銅、銅粉等の銅化合物、硫酸亜鉛、酸化亜鉛等が挙げられ、金属を含む有機化合物としてオキシ銅等の有機銅系化合物；有機ニッケル系化合物；ジンクピリチオン等の有機亜鉛系化合物；が挙げられている。また、添加可能な溶解速度調整剤としてロジン、ロジン誘導体などが挙げられている。

【0015】(12)特開平8-269389号公報には、トリオルガノシリル基を有する不飽和単量体Aと、下記式(2)～(9)の何れかで表される単量体Bとを含む単量体混合物の共重合体と、防汚剤とを含有する塗料組成物が開示されている。各単量体Bは、それぞれ下記の通りである。

式(2) $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COOR}^5-\text{NR}^6\text{R}^7$ [R^4 は、Hまたは CH_3 を示し、 R^5 はアルキレン基を示し、 R^6 、 R^7 は、アルキル基であって、互いに同一でも異なってもよい。]で示される三級アミノ基含有単量体、

式(3) $\text{CH}_2=\text{CR}^8\text{COOR}^9-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ (Y) [R^8 はHまたは CH_3 を示し、 R^9 はアルキレン基を示し、 $\text{R}^{10}\sim\text{R}^{12}$ は、アルキル基であって、互いに同一でも異なってもよく、Yはハロゲン原子を示す。]で示される四級アンモニウム塩含有単量体、

式(4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}$ [ZはN含有複素環からなる基を示す。]で示される窒素含有複素環を含む単量体、

式(5) $\text{CH}_2=\text{CR}^{13}\text{COO}(\text{R}^{14}\text{O})_m(\text{R}^{15}\text{O})_n(\text{R}^{16}\text{O})_o-\text{R}^{17}$ [R^{13} は、H、 CH_3 を示し、 R^{14} はエチレン基を示し、 R^{15} は炭素数3のアルキレン基を示し、 R^{16} は炭素数4のアルキレン基を示し、 R^{17} はアルキル基、アリール基を示す。m、n、oは0以上の整数でn、oは同時に0でない。]で示される分子内にアルコキシ基またはアリーロキシアルキレングリコール基を有する単量体、

式(6) $\text{CH}_2=\text{CR}^{18}\text{CONR}^{19}\text{R}^{20}$ [R^{18} は、H、 CH_3 を示し、 R^{19} 、 R^{20} は、アルキル基であり互いに同一でも異なってもよい。]で示される(メタ)アクリル酸アミド、

式(7) $\text{CH}_2=\text{CR}^{21}\text{CONC}\equiv\text{Q}$ [R^{21} は、H、 CH_3 を示し、 $\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{Q}$ は、N含有基で、QにO、N、S等を含む。]で示される窒素含有環状炭化水素基を含む(メタ)アクリル酸アミド、

式(8) $\text{CH}_2=\text{CR}^{23}\text{COOCH}_2-\text{T}$ [R^{23} は、H、 CH_3 を示し、Tは、フラン環、テトラヒドロフラン環を示す。]で示されるフラン環含有(メタ)アクリル酸系エステル、

式(9) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 。

【0016】また、上記単量体A、Bと共重合可能な任意成分として、アクリル酸、アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等種々の共重合性モノマーが挙げられている。またその実施例には、トリn-ブチルシリルアクリレート(TBSA)とジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEMA)とメチルメタクリレート(MMA)とからなる共重合体や、トリn-ブチルシリルアクリレート(TBSA)とN,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)とメチルメタクリレート(MMA)とからなる共重合体等が示されているが、少なくとも直鎖アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートと分岐アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートをを用いた共重合体は何ら示されていない。

【0017】また、該組成物に配合可能な成分として、上記特開平8-269388号公報に記載の防汚剤と同様の防汚剤が挙げられている。

(13)特開平8-269390号公報には、式(1)： $\text{X}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

(但し、式中 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ は何れもアルキル基、アリール基の中から選ばれた基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。Xはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基、フ

マロイルオキシ基またはイタコノイルオキシ基である。)で表される単量体Aを用いた重合体と、

式(2)： $\text{Y}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^4$ (但し R^4 はアルキル基またはアリール基であり、Yはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基、フマロイルオキシ基またはイタコノイルオキシ基であり、nは1~25の整数である。)で表される単量体Bを用いた重合体と、防汚剤とを含む塗料組成物が開示されている。上記防汚剤としては、上記特開平8-269388号公報に記載の防汚剤と同様の防汚剤が挙げられている。また、添加可能な成分としてロジン等の樹脂、沈降防止剤などが挙げられている。

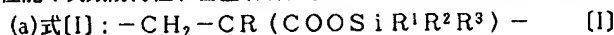
【0018】(14)特開平8-277372号公報には、前記(11)：特開平8-269388号公報に記載の式(1)： $\text{X}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ で表される単量体Aと、同じく同公報に記載の式(2)： $\text{Y}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^4$ で表される単量体Bとを含む単量体混合物の共重合体と、トリフェニルボロンピリジン錯体とを含有し、樹脂成分および海棲生物付着阻害剤が金属を含まない重合体および金属を含まない有機系阻害剤のみで構成された塗料組成物が開示されている。また、添加可能な溶解速度調整剤としてロジン、ロジン誘導体などが挙げられている。

【0019】(15)特開平10-30071号公報には、(A)ロジン、ロジン誘導体またはロジン金属塩からなるロジン系化合物の1種または2種以上と、(B)式(1)： $\text{X}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (但し、式中 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ は何れもアルキル基、アリール基の中から選ばれた基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。Xはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基、フマロイルオキシ基、イタコノイルオキシ基、シトラコノイルオキシ基である。)で表される単量体Mの1種または2種以上の重合体、および/または、該単量体Mの1種または2種以上とそれ以外の重合性単量体の1種または2種以上との重合体からなる有機シリルエステル基含有重合体と、(C)防汚剤とを含む塗料組成物が開示されている。また、単量体Mと共重合可能な任意成分としての他の単量体として、アクリル酸、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が挙げられている。

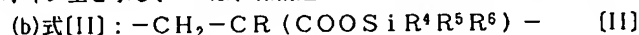
【0020】なお、上記防汚剤としては、上記特開平8-269388号公報に記載の防汚剤と同様の防汚剤が挙げられている。また、添加可能な成分として、顔料、塩素化パラフィン、沈降防止剤などが挙げられている。しかしながらこれら④~(15)には、少なくとも直鎖アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートと分岐アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートを組み合わせて用いた共重合体は何ら示されておらず、また、これら公報に記載の塗料組成物では、得られる塗膜は耐クラック性に

劣るか、あるいは得られる塗膜は耐クラック性、耐剥離性(塗膜付着性)、防汚性能や長期防汚性、自己研磨性などのバランスの点で充分でない。

【0021】さらに、(16)特公平5-82865号公報には、共重合可能な任意成分として、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等が挙げられている。また(17)特開平9-48947号公報、(18)特開平9-48948号公報、(19)特開平9-48949号公報、(20)特開平9-48950号公報、(21)特開平9-48951号公報、(22)特公平5-32433号公報、(23)USP4,593,055、(24)特開平2-1968669号公報、(25)WO91/14743には、シリル(メタ)アクリレート系共重合体が記載されている。しかしながら、これら公報(16)～(25)には、少なくとも直鎖アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートと分岐アルキル基含有シリル(メタ)アクリレートをを用いた共重合体は何ら示されていない。また、これら公報(16)～(25)に記載の共重合体を用いた防汚塗料では、得られる塗膜は耐クラック性に劣るか、あるいは得られる塗膜は耐クラック性、耐剥離性(塗膜付着性)、防汚性能や長期防汚性、自己研磨性な



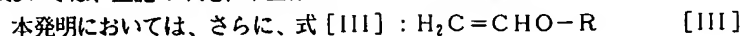
[式I]中、Rは、水素原子またはメチル基を示し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数が1～10の直鎖アルキル基または置換されていてもよいフェニル基またはトリメチルシリルオキシ基を示し、R³は、環構造



[式II]中、Rは、水素原子またはメチル基を示し、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、炭素数が3～10の分岐アルキル基または炭素数が3～10のシクロアルキル基を示し、R⁶は、炭素数が1～10の直鎖アルキル基、炭素数が3～10の分岐またはシクロアルキル基、または炭素数が6～10の置換されていてもよいフェニル基またはメチルシリルオキシ基を示す。]で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、および(c)上記(a)成分単位および(b)成分単位以外の他の不飽和単量体成分単位から構成され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)が20万以下、好ましくは3000～10万であるシリル(メタ)アクリレート共重合体[A]を含有することを特徴としている。

【0026】本発明においては、上記式[I]中のR¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基またはn-ヘキシル基の何れかであることが好ましい。本発明においては、上記式[II]中のR⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基またはイソブチル基の何れかであることが好ましい。

【0027】本発明においては、上記の不飽和単量体成



どのバランスの点でさらなる改良の余地がある。

【0022】また、(26)特開昭63-215780号公報には、共重合成分としてメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アクリルアミド等を用いた共重合体が示され、該共重合体と亜酸化銅とを配合した防汚塗料が示されているが、上記公報に記載の防汚塗料などと同様の問題点がある。

【0023】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で塗膜剥離が起きにくく、塗膜の加水分解速度が良好に制御され、特に高汚損環境下における防汚性や長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られる防汚塗料を提供することを目的としている。

【0024】また、本発明は、このような防汚塗料を用いた船体又は水中構造物(海洋構造物)の防汚方法並びに上記性能の防汚塗膜で被覆された船体又は水中構造物を提供することを目的としている。

【0025】

【発明の概要】本発明に係る防汚塗料組成物は、

または分岐を有していてもよい炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が6～10の置換されていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基を示す。]で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位、

分単位(c)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、有機カルボン酸ビニルエステルのうちから選択される1種または2種以上の化合物から誘導されるものであることが好ましい。本発明においては、上記シリル(メタ)アクリレート成分単位(a)が、0.5～50重量%、上記シリル(メタ)アクリレート成分単位(b)が、10～70重量%、上記不飽和単量体成分単位(c)が、20～70重量%(a)+(b)+(c)=100重量%)で存在していることが好ましい。

【0028】本発明においては、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体[A]と、[B]防汚剤とを含有することが好ましい。本発明においては、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体[A]と、[B]防汚剤と、[C]酸化亜鉛とを含有することが好ましい。本発明においては、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体[A]と、[B]防汚剤と、[D]無機脱水剤とを含有することが好ましい。

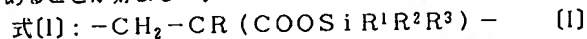
【0029】本発明においては、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体[A]と、[B]防汚剤と、[C]酸化亜鉛と、[D]無機脱水剤とを含有することが好ましい。本発明においては、さらに、[E]溶出促進成分を含有することが好ましい。

(式[III]中、Rは炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテルから誘導される成分単位を含有するビニルエーテル系(共)重合体(F)を含有することが好ましい。

【0030】本発明においては、上記防汚剤(B)として、銅および/または銅化合物(特に、銅および/または無機銅化合物(B-1))と、有機防汚剤(B-2)との何れか一方または両者を使用することが好ましい。本発明においては、上記有機防汚剤(B-2)が、金属ピリチオン類、ピリジン-トリフェニルボラン、アミン-トリフェニルボラン、N、N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリルの群から選ばれた少なくとも1種の有機防汚剤であることが好ましい。

【0031】本発明においては、上記有機防汚剤(B-2)が、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンであることが好ましい。本発明においては、上記有機防汚剤(B-2)が、N、N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよび2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリルの群から選ばれた少なくとも1種の有機防汚剤と、金属ピリチオン類と、の併用系であることが好ましい。

【0032】本発明においては、上記有機防汚剤(B-2)が、銅ピリチオンおよび/またはジメチルピリチオンと、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの併用系であることが好ましい。本発明においては、上記溶出促進成分(E)が、ロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸およびその金属塩のうちから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。



式(I)中、Rは、水素原子またはメチル基を示し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数が1~10、好ましくは1~8、さらに好ましくは1~6の直鎖アルキル基または置換されていてもよいフェニル基またはトリメチルシリルオキシ基を示す。上記直鎖アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が挙げられる。

【0038】上記フェニル基中の水素原子と置換可能な置換基としては、アルキル、アリール、ハロゲンなどが挙げられる。R³は、環構造または分岐を有していても

【0033】本発明においては、上記不飽和単量体成分単位(c)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、有機カルボン酸ビニルエステルのうちから選択される1種または2種以上の化合物から誘導されるものであることが好ましい。本発明に係る防汚塗膜は、上記の防汚塗料組成物から形成されている。本発明に係る船体または海洋構造物の防汚方法は、上記の防汚塗料組成物を船体または海洋構造物の表面に塗布して、その表面を被覆することを特徴としている。

【0034】本発明に係る船体または海洋構造物は、上記の防汚塗料組成物からなる塗膜にて船体または海洋構造物の表面が被覆されていることを特徴としている。本発明に係る防汚塗料組成物によれば、塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で塗膜剥離が起きにくく、塗膜の加水分解速度が良好に制御され、防汚性能(防汚活性)特に高汚損環境下における防汚性や長期防汚性に優れ、しかもこれら特性にバランスよく優れた防汚塗膜が得られる。

【0035】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る防汚塗料組成物について具体的に説明する。本発明に係る防汚塗料組成物には、シリル(メタ)アクリレート共重合体(A)が含有されている。まず、このシリル(メタ)アクリレート共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

【0036】<シリル(メタ)アクリレート共重合体> このシリル(メタ)アクリレート共重合体は、下記式(I)で表されるシリル(メタ)アクリレート成分単位(a)と、下記式(II)で表されるアクリル系不飽和単量体成分単位(b)と、これら成分単位(a)および(b)以外の他の不飽和単量体成分単位(c)とから構成されている。

【0037】以下、このシリル(メタ)アクリレート共重合体を構成する各成分単位(a)、(b)、(c)について順次説明する。

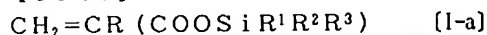
[シリル(メタ)アクリレート成分単位(a)]シリル(メタ)アクリレート成分単位(a)は、下記式(I)で表される。

よい炭素数が1~18、好ましくは1~12、さらに好ましくは1~9のアルキル基、炭素数が6~10、好ましくは6~8の置換されていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基：「(CH₃)₃SiO-」である。

【0039】このようなアルキル基としては、上記例示した直鎖状アルキル基の他、iso-プロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、neo-ペンチル基等の分岐状アルキル基；シクロヘキシル基、エチリデンノルボルニル基等の脂環構造(シクロヘキサン環、ノルボルナン環)を有する脂環式アルキル基；等が挙げられる。

【0040】これらのうちでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 としては、互いに同一でも異なってもよいが、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、トリメチルシリルオキシ基が好ましく、特に、メチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基が好ましい。このようなシリル(メタ)アクリレート成分単位(a)を誘導しうるシリル(メタ)アクリレート(al)は、下記式[I-a]で表される。

【0041】

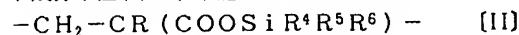


式[I-a]中、 R は、上記式[I]中の R と同様のものであって、水素原子またはメチル基を示し、 R^1 および R^2 も、上記式[I]中の R^1 および R^2 と同様のものであって、それぞれ独立に、炭素数が1~10の直鎖アルキル基または置換されていてもよいフェニル基又はトリメチルシリルオキシ基を示し、 R^3 も上記式[I]中の R^3 と同様に、環構造または分岐を有していてもよい炭素数が1~18のアルキル基、炭素数が6~10の置換されていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基を示す。

【0042】このようなシリル(メタ)アクリレート[I-a]としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリエチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -プロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -ブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -ペンチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -ヘキシルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -ヘプチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -オクチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -ノニルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリ n -デシルシリルエステルのように R^1 、 R^2 、 R^3 が同一の脂肪族系シリル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸トリフェニルシリルエステルの他、(メタ)アクリル酸トリス(トリメチルシリルオキシ)シリルエステル等の R^1 、 R^2 、 R^3 が同一の芳香族系あるいはシロキサン系シリル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸ジメチル n -プロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸イソプロピルジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジ n -ブチル- i so-ブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキシル-ジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸 sec -ブチル-ジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸モノメチルジ n -プロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエチル n -プロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸エチリデンノルボルニル-ジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルオキシ-ジメチルシリルエステル $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)]$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)]$ 等のように R^1 、 R^2 およ

び R^3 のうちの一部または全部が互いに異なった脂肪族系のシリル(メタ)アクリレート類；等が挙げられる。

【0043】本発明においては、シリル(メタ)アクリレート[I-a]は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記シリル(メタ)アクリレート成分単位(b)は、下記式[II]で表される。



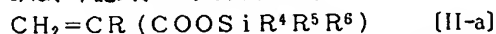
式[II]中、 R は、水素原子またはメチル基を示し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数が3~10、好ましくは3~8の分岐アルキル基または炭素数が3~10、好ましくは3~9のシクロアルキル基を示す。

【0044】上記分岐アルキル基としては、上記式[I]中のものと同様に、 i so-プロピル基、 i so-ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 i so-ブチル基、 neo -ペンチル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。上記シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、エチリデンノルボルニル基が挙げられる。

【0045】 R^6 は、炭素数が1~10、好ましくは1~8、さらに好ましくは1~6の直鎖アルキル基、炭素数が3~10、好ましくは3~9の分岐またはシクロアルキル基、または炭素数が6~10、好ましくは6~8の置換されていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基を示す。この R^6 中の直鎖アルキル基、分岐またはシクロアルキル基、フェニル基などとしては、具体的には、上記と同様の基を挙げることができる。

【0046】これらのうちでは、 R^4 、 R^5 、 R^6 としては、互いに同一でも異なってもよいが、同一の場合には、 i so-プロピル基、 sec -ブチル基、 i so-ブチル基が好ましく、特に、 i so-プロピル基、 sec -ブチル基が好ましい。また、 R^4 、 R^5 、 R^6 の一部または全部が異なる場合には、 R^4 、 R^5 は互いに同一でも異なってもよいが、 R^4 、 R^5 としては、 i so-プロピル基、 i so-ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基が好ましく、 R^6 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、トリメチルシリルオキシ基が好ましい。

【0047】このようなシリル(メタ)アクリレート成分単位(b)を誘導しうるシリル(メタ)アクリレート(b1)は、下記式[II-a]で表される。



式[II-a]中、 R は、上記式[II]中の R と同様のものであって、水素原子またはメチル基を示し、 R^4 および R^5 も上記式[II]中の R^4 および R^5 と同様のものであって、それぞれ独立に、炭素数が3~10の分岐アルキル基または炭素数が3~10のシクロアルキル基を示し、 R^6 も上記式[II]中の R^6 と同様のものであって、炭素数が1~10の直鎖アルキル基、炭素数が3~10の分岐またはシクロアルキル基、または炭素数が6~10の置換さ

れていてもよいフェニル基、またはトリメチルシリルオキシ基を示す。

【0048】このようなシリル(メタ)アクリレート[II-a]としては具体的には例えば、(メタ)アクリル酸トリisooプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリisooブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリsecブチルシリルエステルのようにR⁴、R⁵およびR⁶が同一のシリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ジisooプロピルシクロヘキシルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジisooプロピルフェニルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジisooプロピルトリメチルシロキシシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジsecブチルメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジsecブチルエチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジsecブチルトリメチルシリルオキシシリルエステル、(メタ)アクリル酸isooプロピルsecブチルメチルシリルエステルのようにR⁴、R⁵およびR⁶のうちの1部または全部が互いに異なったシリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0049】本発明においては、このようなシリル(メタ)アクリレート[II-a]は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。このようなシリル(メタ)アクリレートのうちでは、特にシリル(メタ)アクリレート共重合体合成の容易性、あるいはこのようなシリル(メタ)アクリレート共重合体を用いてなる防汚塗料組成物の造膜性、貯蔵安定性、研掃性の制御のしやすさなどを考慮すると、シリル(メタ)アクリレート[II-a]のうちの、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリエチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリnプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリnブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸nヘキシルジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸nオクチルジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸isooプロピルジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸エチリデンノルボルニルジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルオキシジメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ビス(トリメチルシリルオキシ)メチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリス(トリメチルシリルオキシ)シリルエステルから選択される何れか1種または2種以上と、シリル(メタ)アクリレート[II-a]のうちの、(メタ)アクリル酸トリisooプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリisooブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリsecブチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジsecブチルメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジisooプロピルトリメチルシリルオキシシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジsecブチルトリメチルシリルオキシシリルエステルから選択さ

れる何れか1種または2種以上と、を組み合わせ用いることが好ましい。

【0050】さらには、シリル(メタ)アクリレート[II-a]のうちの、(メタ)アクリル酸トリnブチルシリルエステルと、シリル(メタ)アクリレート[II-a]のうちの、(メタ)アクリル酸トリisooプロピルシリルエステルとを組み合わせ用いることが好ましい。

【0051】〔不飽和単量体成分単位(c)〕不飽和単量体成分単位(c)は、上記成分単位(a)および上記成分単位(b)と共にこのシリル(メタ)アクリレート共重合体を構成しており、しかも上記成分単位(a)、(b)の何れとも異なる成分単位であって、このような不飽和単量体成分単位(c)を誘導する不飽和単量体(c1)としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-, iso-, tert-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の疎水性(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メチルポリオキシエチレン、(メタ)アクリル酸メチルポリオキシプロピレンなどの親水性(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；イタコン酸エステル群、マレイン酸エステル群等の有機カルボン酸エステル類；等が挙げられ、これらのうちでは、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン類、有機カルボン酸ビニルエステル類が適度の塗膜強度を有する防汚塗膜が得られるため好ましい。

【0052】親水性(メタ)アクリル酸エステル類を使用すると塗膜の消耗性を増大させることができ、この目的ではアクリルアミド誘導体などの親水性を有するモノマーの使用も可能である。これらの不飽和単量体(c)は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。このシリル(メタ)アクリレート共重合体には、上記シリル(メタ)アクリレート成分単位(a)は、0.5～50重量%、好ましくは0.5～25重量%の量で、シリル(メタ)アクリレート成分単位(b)は10～70重量%、好ましくは30～65重量%の量で、上記(a)及び(b)以外の不飽和単量体成分単位(c)は20～70重量%、好ましくは30～60重量% ((a)+(b)+(c)=100重量%)の量で含まれていることが、塗膜へのクラックの発生防止、塗膜の耐剥離性、塗膜強度、消耗性の点で望ましい。

【0053】またこのようなシリル(メタ)アクリレート共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量は、20万以下、

好ましくは3000~10万、特に好ましくは5000~5万であることが、該シリル(メタ)アクリレート共重合体を配合した防汚塗料調製の容易性、得られた防汚塗料の塗装作業性、防汚塗膜の消耗速度、耐クラック性などの点で望ましい。

【0054】<シリル(メタ)アクリレート共重合体の製造>このようなシリル(メタ)アクリレート共重合体を得るには、上記式(I-a)で表されるシリル(メタ)アクリレート(a1)0.5~50重量%と、上記式(II-a)で表される不飽和単量体(b1)10~70重量%と、上記単量体(I-a)および(II-a)と共重合しうる他の不飽和単量体(c1)20~70重量%(但し(a1)+(b1)+(c1)=100重量%)をラジカル重合開始剤の存在下に、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の各種方法にてランダム重合させればよい。

【0055】ラジカル重合開始剤としては、従来より公知のアゾ化合物、過酸化化合物などを広く用いることができ、アゾ化合物としては、具体的には、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられ、過酸化化合物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシオクテート、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸塩(カリ塩、アンモニウム塩)等が挙げられる。

【0056】上記重合物を防汚塗料に用いる場合には、上記各種重合法のうちでは、有機溶剤中で重合が行われる溶液重合法や塊状重合法が好ましく、溶液重合の際用いられる有機溶剤としては、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；等が挙げられる。これらの溶剤は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

【0057】<防汚塗料組成物>本発明に係る防汚塗料組成物には、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体(A)が塗膜形成成分、溶出制御成分として含有されている。このシリル(メタ)アクリレート共重合体が含有された防汚塗料によれば、塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で塗膜剥離が起きにくく、塗膜の加水分解速度が良好に制御され、防汚性、特に高汚損環境下における防汚性が高く、長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られる。

【0058】このような防汚塗料組成物は、上記シリル

(メタ)アクリレート共重合体(A)〔(メタ)アクリル酸シリルエステル系共重合体とも言う。〕を必須成分として含有しているが、このシリル(メタ)アクリレート共重合体(A)成分以外に、銅および/または無機銅化合物(B-1)等の各種防汚剤(B)、酸化亜鉛(亜鉛華)

(C)、無機脱水剤(D)等の脱水剤、タレ止め・沈降防止剤、ロジン等の溶出促進成分(E)、塩素化パラフィン等の可塑剤、着色顔料、体質顔料などの各種顔料、アクリル樹脂、ポリアルキルビニルエーテル(ビニルエーテル系(共)重合体(F))などの各種樹脂、消泡剤、色別れ防止剤、レベリング剤などの各種添加剤など、下記のような成分を含有していてもよい。

【0059】[防汚剤(B)] 防汚剤(B)としては、有機系、無機系の何れであってもよく、従来より公知のものを広く用いることができるが、本発明においては、銅および/または銅化合物(特に、銅および/または無機銅化合物(B-1))あるいは、後述する金属ピリチオン類等の有機防汚剤(B-2)が好ましい。

【0060】まず、銅および/または銅化合物(ピリチオン類を除く。以下同様。)について説明すると、上記銅化合物としては、その分子量が63.5~2000、好ましくは63.5~1000のものが用いられる。このような銅化合物としては、有機系、無機系の銅化合物の何れであってもよく、無機系の銅化合物としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン化銅(チオシアン酸第一銅、ロダン銅)、塩基性硫酸銅、塩化銅、酸化銅等が挙げられ、有機系の銅化合物としては、例えば、塩基性酢酸銅、オキシ銅、ノニルフェノールスルホン酸銅、カッパビス(エチレンジアミン)-ビス(ドデシルベンゼンスルホネート)、ナフテン酸銅、ロジン銅、ビス(ベンタクロロフェノール酸)銅などが挙げられ、好ましくは無機系の銅化合物、例えば、亜酸化銅、チオシアン化銅(ロダン銅)が用いられる。

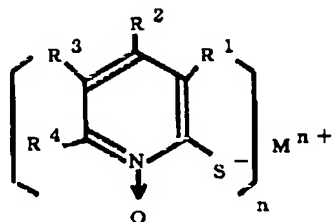
【0061】このような銅化合物は、銅に代えて、あるいは銅と共に1種または2種以上組合わせて用いることができる。このような銅および/または銅化合物は、この防汚塗料組成物中に、合計で通常、1~70重量%、好ましくは3~65重量%の量で含まれていることが望ましい。また防汚塗料組成物中に含まれるシリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して、該銅および/または銅化合物は、合計で通常、3~1400重量部、好ましくは10~1300重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0062】この銅および/または銅化合物が、該防汚塗料組成物中にこの範囲にあると、防汚性に優れるようになる傾向がある。本発明においては、防汚剤として、上記銅および/または銅化合物(特に銅および/または無機銅化合物)と共に、あるいは上記銅および/または銅化合物に代えて、有機防汚剤(B-2)が好ましく用いられる。

【0063】有機防汚剤(B-2)としては、例えば、下記式(IV)で示されるピリチオン系化合物(すなわち、金属-ピリチオン類)[式中 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基を示し、Mは、Zn、Cu、Na、Mg、Ca、Ba、Pb、Fe、Al等の金属を示し、nは価数を示す]などが挙げられる。

【0064】

【化2】



... [IV]

【0065】このようなピリチオン系化合物は、この防汚塗料組成物中に、合計で通常、0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%の量で含まれていることが望ましい。また防汚塗料組成物に含まれるシリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して、該ピリチオン系化合物は、合計で通常、0.3~300重量部、好ましくは2~200重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0066】本発明の防汚塗料組成物においては、このピリチオン系化合物と共に、あるいはこのピリチオン系化合物に代えて下記の有機系防汚剤(他の有機系防汚剤)を含有していてもよく、このような他の有機系防汚剤としては、従来より公知の各種防汚剤を用いることができ、具体的には、例えば、テトラメチルチウラムジサルファイド、カーバメート系の化合物(例：ジメチルジチオカーバメート、マンガン-2-エチレンビスジチオカーバメート)、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、ピリジン-トリフェニルボラン、アミン-トリフェニルボラン等を挙げることができる。本発明においては、このような有機系防汚剤を、ジメチルピリチオン(上記式(IV)で、 $R^1 \sim R^4 = H$ 、 $M = Zn$ 、 $n = 2$ のものに相当)、銅ピリチオン(上記式(IV)で、 $R^1 \sim R^4 = H$ 、 $M = Cu$ 、 $n = 2$ のものに相当)等のピリチオン系化合物(金属ピリチオン類)とともに、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。例えば、銅ピリチオンおよび/またはジメチルピリチオンと、4,5-ジクロロ-2-

-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとを組み合わせて用いることができる。

【0067】また、本発明に係る防汚塗料組成物に含まれる銅および/または銅化合物、ピリチオン系化合物などの各種防汚剤の含有量は、防汚塗料組成物調製時に用いられる防汚剤、被膜形成性共重合体などの種類あるいはこのような防汚塗料組成物が塗布形成される船舶等の種類(船舶では、外航-内航用、各種海水域用、木造-鋼鉄船用等)などにもより一概に決定されないが、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して、防汚剤総量として通常10~1400重量部の量で、好ましくは20~1300重量部の量で含有されていることが望ましい。

【0068】この防汚剤総量が10重量部未満では、防汚性に劣ることがあり、また1400重量部を超えるとそれ以上の防汚性は期待できない上に、耐クラック性に劣ることがある。例えば、防汚剤として銅ピリチオンと亜酸化銅(Cu_2O)とを組み合わせて用いる場合、銅ピリチオンは、シリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して2~200重量部の量で、また、この亜酸化銅は、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して通常10~1300重量部程度の量で防汚塗料組成物中に含有されていても良い。

【0069】[酸化亜鉛(亜鉛華)[C]]このような防汚塗料組成物には、酸化亜鉛(亜鉛華)が含有されていても良い。このように酸化亜鉛が配合された防汚塗料組成物では、得られる塗膜強度が向上し、塗膜の研掃性を効果的に制御できる。

【0070】また、このような酸化亜鉛は、消耗度調整、塗膜硬度調整の観点から、この防汚塗料組成物中に、通常、0.5~35重量%、好ましくは1~25重量%の量で含まれていることが望ましい。

[脱水剤]この防汚塗料組成物には、無機系あるいは有機系の脱水剤、好ましくは無機系の脱水剤が配合されていても良い。このように脱水剤が配合された防汚塗料組成物では、貯蔵安定性を一層向上させることができる。

【0071】脱水剤としては、例えば、無水石膏($CaSO_4$)、合成ゼオライト系吸着剤(商品名：モレキュラーシーブ等)、オルソギ酸メチル、オルソ酢酸メチル等のオルソエステル類、オルソほう酸エステル、シリケート類やイソシアネート類(商品名：アディティブT1)等が挙げられ、特に無機系脱水剤(D)としては、無水石膏、モレキュラーシーブが好ましく用いられる。このような無機脱水剤(D)は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0072】このような脱水剤特に無機脱水剤(D)は、上記シリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して、通常、0.02~100重量部、好ましくは0.2~50重量部の量で配合することが好ましい。また、このような無機脱水剤は、この防汚塗料組成物中

に、合計で通常、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で含まれていることが望ましい。このような量で無機脱水剤が防汚塗料組成物中に含まれていると、貯蔵安定性が向上する傾向がある。

【0073】[溶出促進成分(E)] 溶出促進成分(E)は、海水中で塗膜の自己研磨作用を促進する働きを有し、このような溶出促進成分としては、ロジン(例：商品名「ロジンWW」)およびその誘導体、モノカルボン酸およびその塩等が挙げられる。ロジンには、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどがあるが、本発明ではいずれをも使用することができる。ロジンの誘導体としては、例えば、不均化ロジン、低融点不均化ロジン、水添ロジン、重合ロジン、マレイン化ロジン、アルデヒド変性ロジン、ロジンのポリオキシアルキレンエステル、還元ロジン(ロジンアルコール)、ロジンおよびロジン誘導体の金属塩(ロジンおよびロジン誘導体の銅塩、亜鉛塩、マグネシウム塩など)、ロジンアミン等が挙げられる。これらのロジン及びその誘導体は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0074】モノカルボン酸としては、例えば、炭素数5～30程度の脂肪酸、合成脂肪酸、ナフテン酸が挙げられる。モノカルボン酸の塩としては、Cu塩、Zn塩、Mg塩、Ca塩等が挙げられる。これらの溶出促進成分のうちでは、ロジンまたはその誘導体またはナフテン酸の金属塩が好ましい。これらの溶出促進成分は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの溶出促進成分は、防汚塗料組成物中に固形分換算で、0.1～30重量%、好ましくは、0.1～20重量%、さらに好ましくは0.5～15重量%の量で含有されていることが望ましい。溶出促進成分の配合割合は、塗膜の防汚性能および耐水性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0075】また防汚塗料組成物に含まれるシリル(メタ)アクリレート共重合体100重量部に対して、該溶出促進成分は、合計で通常、0.3～600重量部、好ましくは2～300重量部の量で含まれていることが望ましい。この溶出促進成分が、該防汚塗料組成物中にこの範囲にあると、防汚性や塗膜の消耗性に優れるようになる傾向がある。

【0076】[ビニルエーテル系(共)重合体(F)]このビニルエーテル系(共)重合体は、式[IV]： $H_2C=CHO-R$ [IV]
(式[IV]中、Rは炭化水素基を示す。)で表されるビニルエーテルから誘導される成分単位を含有する(共)重合体である。

【0077】上記ビニルエーテル[IV]は、ビニルエーテル結合($H_2C=CH-O-$)を有するビニルエーテルであり、式[IV]中の炭化水素基Rとしては、通常炭素数が1～25の脂肪族系、芳香族系の炭化水素基が挙げられ、直鎖状でも分岐を有していても良く、またシク

ロヘキシル環に代表されるような脂環構造を有していても良い。また、上記炭化水素基(炭素数が2以上の場合)を構成する炭素原子C¹は、該アルキル基中に含まれ炭素原子C¹に隣接する炭素原子C²と、酸素原子を介してエーテル結合(C^1-O-C^2)を形成していても良く、また、炭化水素基を構成する水素原子は、他の官能基($-OH$ 、 $-NH_2$ など)にて置換されていても良い。

【0078】より具体的には、上記式[IV]中のRは1価の炭化水素基を示し、1価の炭化水素基としては、アルキル基、置換されていてもよいフェニル基等が挙げられる。上記ビニルエーテル系(共)重合体は、上記式[IV]で表されるビニルエーテルの単独重合体またはこのビニルエーテル[IV]を主成分として50重量%以上の量で含有するビニルエーテル系共重合体(これらをまとめて、単に「ビニルエーテル系(共)重合体」とも言う。)であることが望ましい。

【0079】上記ビニルエーテル系(共)重合体として具体的には、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソプロピルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどを例示することができる。このようなビニルエーテル系(共)重合体は、防汚塗料組成物中に、合計で通常、0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%の量で含まれていることが望ましい。また防汚塗料組成物に含まれる(メタ)アクリル酸シリルエステル系(共)重合体100重量部に対して、該ビニルエーテル系(共)重合体は、通常、0.3～60重量部、好ましくは0.6～40重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0080】このビニルエーテル系(共)重合体が、該防汚塗料組成物中にこの範囲にあると、得られる塗膜の防汚性、耐クラック性、耐剥離防止性、溶出速度安定性などに優れるようになる傾向がある。

[タレ止め・沈降防止剤] タレ止め・沈降防止剤としては、公知のタレ止め・沈降防止剤が、任意量で配合されていてもよい。このようなタレ止め・沈降防止剤としては、Al、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩などの塩類、ポリエチレンワックス、アミドワックス、水添ヒマシ油ワックス系、ポリアマيدワックス系および両者の混合物、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられ、好ましくは水添ヒマシ油ワックス、ポリアマيدワックス、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックスが用いられる。このようなタレ止め・沈降防止剤としては、楠本化成(株)製の「ディスパロンA-603-20X」、「ディスパロン4200-20」等の商品名で上市されているものが挙げられる。

【0081】[顔料、溶剤] 顔料としては、従来公知の有機系、無機系の各種顔料(例：チタン白、ベンガラ、有機赤色顔料、タルクなど)を用いることができる。な

お、染料等の各種着色剤も含まれていてもよい。顔料の形態として針状、扁平状、鱗片状のものを使用することにより塗膜の耐クラック性を一層向上させることが可能である。

【0082】溶剤としては、例えば、脂肪族系、芳香族系（例：キシレン、トルエン等）、ケトン系、エステル系、エーテル系など通常、防汚塗料に配合されるような各種溶剤が用いられる。

＜防汚塗料組成物の製造＞このような防汚塗料組成物は、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば、上記シリル（メタ）アクリレート共重合体[A]と、該共重合体100重量部に対して3～1400重量部の量の銅および／または銅化合物（特に銅および／または無機銅化合物[B-1]）、0～300重量部の量のピリチオン系化合物等の有機防汚剤[B-2]（但し防汚剤[B]総量で25～1200重量部）と、0.3～200重量部の量のビニルエーテル系（共）重合体[F]と、2～700重量部の量で必要により用いられる亜鉛華（酸化亜鉛）[C]と、0.03～200重量部の量の脱水剤特に無機脱水剤（例：無水石膏、モレキュラーシーブ）と、適宜量で用いられるタレ止め・沈降防止剤、顔料、溶剤などを一度にあるいは任意の順序で加えて攪拌・混合・分散すればよい。

【0083】この防汚塗料組成物は、1液性で貯蔵安定性に優れ、防汚塗料の付着性、耐久性、防汚性といった各種要求性能を満足するものである。上記のような防汚塗料組成物を水中・水上構造物すなわち海洋構造物（例：原子力発電所の給排水口）、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等のような各種海洋土木工事の汚泥拡散防止膜、船舶、漁具（例：ロープ、漁網）などの各種成形体の表面に常法に従って1回～複数回塗布すれば、耐クラック性、防汚性に優れた防汚塗膜被覆船体または海洋構造物などが得られる。なお、この防汚塗料組成物は、直接上記船体または海洋構造物等の表面に塗布してもよく、また予め防錆剤、プライマーなどの下地材が塗布された船体または海洋構造物等の表面に塗布してもよい。さらには、既に従来の防汚塗料による塗装が行われ、あるいは上記シリル（メタ）アクリレート共重合体が含有された本発明の防汚塗料組成物による塗装が行われている船体、海洋構造物等の表面に、補修用

として本発明の防汚塗料組成物を上塗りしてもよい。このようにして船体、海洋構造物等の表面に形成された防汚塗膜の厚さは特に限定されないが、例えば、30～150μm／回程度である。

【0084】

【発明の効果】本発明に係る防汚塗料組成物によれば、塗膜にクラックが発生しにくく、塗膜付着性が良好で塗膜剥離が起きにくく、塗膜の加水分解速度が良好に制御され、防汚性能（防汚活性）特に高汚損環境下における防汚性や長期防汚性に優れ、しかもこれら特性にバランスよく優れた防汚塗膜が得られる。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何等制限されるものではない。なお、以下のポリマーの製造実施例、比較例などにおいて、「部」は「重量部」の意味である。

【0086】

【ポリマーの製造例】（共重合体S-1の製造）攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン100部を仕込み窒素気流下で85℃の温度条件に加熱攪拌を行った。同温度を保持しつつ滴下装置より、上記反応器内にトリイソプロピルシリルアクリレート50部、トリn-ブチルシリルメタクリレート5部、メチルメタクリレート45部および重合開始剤の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1部の混合物を2時間かけて滴下した。その後同温度で4時間攪拌を行なった後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部を加え更に同温度で4時間攪拌を行ない、無色透明の共重合体溶液S-1を得た。

【0087】得られた共重合体溶液S-1の加熱残分（105℃の恒温器中3時間乾燥後の加熱残分）は50.7%であり、25℃における粘度は264cpsであり、GPCにより測定した数平均分子量（Mn）は5223であり、重量平均分子量（Mw）は19196であった。共重合体S-1のGPCクロマトグラムを図1にIRスペクトルのチャートを図4に示す。

【0088】GPCおよびIRの測定条件は以下の通りである。

〔GPC測定条件〕

装置：東ソー社製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー社製 Super H2000+H4000
6mm I. D., 15cm

溶離液：THF

流速：0.500ml/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

〔IR測定条件〕

装置：日立製作所製

270-30形 日立赤外分光光度計

測定方法: KBrセル、塗布法

(共重合体S-2~共重合体S-11および比較例用共重合体1~H5の製造実施例および比較例)上記共重合体S-1の製造の際に、滴下配合成分を表1~3に示すように変えた以外は、上記と同様にして共重合体S-2~共重合体S-11および比較例用共重合体H1~H5を得て、上記と同様にこれらの共重合体(溶液)の物性を測定した。

【0089】結果を合わせて表1~3に示す。また、共重合S-2及び共重合S-3のGPCクロマトグラムをそれぞれ図2、図3に示し、IRスペクトルのチャートそれぞれ図5、図6に示す。

【0090】

【防汚塗料の製造実施例1~23、製造比較例1~5】
 【防汚塗料組成物の製造例】表4~6に示す配合組成の防汚塗料組成物を製造するに際しては、ガラスビーズを入れたペイントシェーカー内でこれらの配合成分を一緒にして2時間振とうした後、100メッシュのフィルターにてろ過して、所望の防汚塗料組成物を得た。

【0091】該防汚塗料組成物について常温で2ヶ月間貯蔵後の貯蔵安定性を表4~6に合わせて示す。貯蔵安定性の評価は塗料試作直後と常温2ヶ月間貯蔵後の粘度(ストーマー粘度計により測定した25℃におけるKu値)の増加度により行った。

(評価基準)

- 5: 粘度の増加が10未満
- 4: 粘度の増加が10以上~20未満
- 3: 粘度の増加が20以上~30未満
- 2: 粘度の増加が30以上で流動性に乏しい
- 1: 流動性がなくKu値の測定が不可。

【0092】また、該防汚塗料組成物を用いた防汚性、消耗度の評価を下記のようにして行った。結果を表4~6に合わせて示す。(なお表中では、防汚塗料組成物の製造実施例、製造比較例を単に実施例、比較例と略記する。)

【防汚性の評価】広島湾の海水中に設置した回転ドラムの側面に取付け可能なように曲げ加工が施された70×200×3mmのサンドブラスト鋼板を用意した。

【0093】このサンドブラスト鋼板に、エポキシ系ジンクリッチプライマー、エポキシ系防食塗料、ビニル系バインダーコートそれぞれの乾燥膜厚が20μm、150μm、50μmとなるように1日毎に順次重ねて塗装した後、供試防汚塗料組成物をその乾燥後の膜厚が200μmとなるように塗装し、試験板を得た。回転ドラムにこの試験板を取り付けて周速5ノット、50%稼働条件(夜間12時間稼働、昼間12時間停止の交互運転)にて12ヶ月間高汚損環境条件での試験を行い防汚性の評価を行った。

【0094】防汚性の評価については目視で行い以下の

基準を用いた。

(評価基準)

- 5: 塗膜表面に付着物を認めない
- 4: 塗膜表面に薄いスライムの付着を認める
- 3: 塗膜表面に濃いスライムの付着を認める
- 2: 塗膜表面にスライムの付着及び部分的にシオミドロなど植物の付着を認める
- 1: 塗膜表面全体がシオミドロなどの植物で覆われている

また、下記のような条件で消耗度の評価を行った。

【0095】[消耗度の評価] 直径300mmで厚さ3mmの円盤状サンドブラスト鋼板にエポキシ系ジンクリッチプライマー、エポキシ系防食塗料、ビニル系バインダーコートそれぞれの乾燥膜厚が20μm、150μm、50μmとなるよう1日毎に順次重ねて塗装した後、7日間室内で乾燥した。その後隙間500μmのアプリケーターを用い供試防汚塗料組成物を円心から半径方向に放射状に塗装し、試験板を得た。25℃の海水を入れた恒温槽中でモーターにこの試験板を取り付け、周速15ノットで2ヶ月間回転し、円周付近の消耗度(膜厚減少)を測定した。

【0096】評価結果を合わせて表4~6に示す。また、膜厚減少測定時の塗膜状態を目視で観察し、以下の基準にて評価を行った。

(評価基準)

- 5: 塗膜に異常を認めない
- 4: 部分的に微細なワレを認める
- 3: 全体的に微細なワレを認める
- 2: 部分的に顕著なワレを認める
- 1: 全体的に顕著なワレを認める

評価結果を合わせて表4~6に示す。

【0097】なお、表中の成分名称等は以下の通りである。

- ①「トヨバラックス150」東ソー(株)製の塩素化パラフィン、
平均炭素数: 14.5、塩素含有量: 50%、
粘度: 12ボイズ/25℃、比重: 1.25/25℃。
- ②「ルトナールA-25」BASF社製のポリビニルエチルエーテル、
粘度: 2.5~6.0Pa・s/23℃、比重: 0.96/20℃。
- ③「ロジン溶液」WWロジンの50%キシレン溶液
- ④「ナフテン酸銅溶液」ナフテン酸銅のキシレン溶液、
溶液中の銅含有率: 8%。
- ⑤「可溶性無水石膏D-1」(株)ノリタケカンパニーリミテド製、
IIICaSO₄、白色粉末、平均粒径15μm。
- ⑥「ディスパロン4200-20」楠本化成(株)製、

(15) H2001-26729 (P2001-26729A)

酸化ポリエチレンワックス 20%キシレンペースト 【0098】
 ②「ディスパロンA603-20X」楠本化成(株)製 【表1】
 脂肪酸アמידワックス 20%キシレンペースト

表1

ポリマーの種類		実施例					
(重量部)		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
溶 媒	キシレン	100	100	100	100	100	100
溶下成分	トリイソプロピルシリルメタクリレート	50	55	60	60	55	45
	トリイソブチルシリルメタクリレート						
	ジ-sec-ブチルメチルシリルメタクリレート						
	ジイソプロピルメチルシリルメタクリレート						
	トリイソプロピルシリルメタクリレート	5	5	5	5	5	3
	トリ-n-ブチルシリルメタクリレート						
	ジメチルヘキシルシリルメタクリレート						
	トリメチルシリルオキシジメチルシリルメタクリレート	45	40	35	20 15	25 15	52
	メチルメタクリレート						
	エチルメタクリレート						
生成物の性状	2-メトキシエチルメタクリレート	1	1	1	1	1	1
	ジエチルアミノエチルメタクリレート						
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル						
	合計 (重量部)	201	201	201	201	201	201
	追加2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加熱成分(重量%)	50.7	50.4	50.0	49.7	49.9	50.1
	粘度/25℃(cps)	264	200	154	109	131	207
	GPC測定値	Mn	5223	4938	4809	4990	4187
		Mw	19196	18197	16718	15425	14112
		Mw/Mn	3.68	3.69	3.48	3.33	3.43

【0099】

【表2】

表2

ポリマーの種類		実施例				
(重量部)		S-7	S-8	S-9	S-10	S-11
溶 媒	キシレン	100	100	100	100	100
溶下成分	トリイソプロピルシリルメタクリレート			55	60	
	トリイソブチルシリルメタクリレート					
	ジ-sec-ブチルメチルシリルメタクリレート	45	45			
	ジイソプロピルメチルシリルメタクリレート					55 5
	トリイソプロピルシリルメタクリレート	3	3			
	トリ-n-ブチルシリルメタクリレート			3		
	ジメチルヘキシルシリルメタクリレート				5	
	トリメチルシリルオキシジメチルシリルメタクリレート	52	52	42	35	40
	メチルメタクリレート					
	エチルメタクリレート					
生成物の性状	2-メトキシエチルメタクリレート	1	1	1	1	1
	ジエチルアミノエチルメタクリレート					
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル					
	合計 (重量部)	201	201	201	201	201
	追加2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加熱成分(重量%)	50.3	49.3	50.3	49.1	50.4
	粘度/25℃(cps)	310	551	194	129	200
	GPC測定値	Mn	4042	5990	5068	4373
		Mw	16841	15319	19856	15837
		Mw/Mn	4.17	2.56	3.92	3.39

【0100】

【表3】

表3

ポリマーの種類		比較例				
(重量部)		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
溶 媒	キシレン	100	100	100	100	100
溶下成分	トリイソプロピルシリルメタクリレート	50	70	50	60	50
	トリイソブチルシリルメタクリレート					
	ジ-sec-ブチルメチルシリルメタクリレート					
	ジイソプロピルメチルシリルメタクリレート					
	トリイソプロピルシリルメタクリレート					
	トリ-n-ブチルシリルメタクリレート					
	ジメチルヘキシルシリルメタクリレート					
	トリメチルシリルオキシジメチルシリルメタクリレート	50	30	45	30	48
	メチルメタクリレート					
	エチルメタクリレート					
生成物の性状	2-メトキシエチルメタクリレート			5	10	
	ジエチルアミノエチルメタクリレート	1	1			2
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル			1	1	1
	合計 (重量部)	201	201	201	201	201
	追加2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加熱成分(重量%)	51.2	50.1	49.5	49.3	51.4
	粘度/25℃(cps)	408	111	198	179	503
	GPC測定値	Mn	6018	4449	5016	5108
		Mw	19434	15773	17337	18007
		Mw/Mn	2.94	3.55	3.46	3.53

【0101】

【表4】

表4

配合成分 (重量部)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
共通成分 配合成分	S-1	20									
	S-2		20								
	S-3			20							
	S-4				20						
	S-5					20					
	S-6						20				
	S-7							20			
	S-8								20		
	S-9									20	
	S-10										20
	S-11										
	H-1										
	H-2										
	H-3										
	H-4										
	H-5										
トヨバラックス150							4	4	4		
ルトナールA-25											
ロジン溶媒											
ナフテン酸											
チタン白		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅		43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
亜鉛		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
銅ピリチオン		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4,5-ジクロロ-2-メチル-4-イソプロピル-1,3-ジブチルベンゼン											
トリジン-トリフェニルボラン											
2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル											
2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド											
N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素											
加水石膏D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ディスパロン4200-20		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ディスパロンA603-20X		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
キシレン		13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	9.5	9.5	13.5	13.5	13.5
合計 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	貯蔵安定性	5	5	5	5	5	4	4	4	4	4
	防錆性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	劣化度 (μ /2ヶ月)	11	12	15	18	14	12	13	16	12	19
	試験状況	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0102】

【表5】

表5

配合成分 (重量部)		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
共通成分 配合成分	S-1	22	20	22	22	20	22			26
	S-2							20	20	
	S-3									
	S-4									
	S-5									
	S-6									
	S-7									
	S-8									
	S-9									
	S-10									
	S-11									
	H-1									
	H-2									
	H-3									
	H-4									
	H-5									
トヨバラックス150		2			2	6		6	1	
ルトナールA-25			6						5	
ロジン溶媒										
ナフテン酸				4			4			
チタン白		2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅		43	43	43	43	43	43	43	43	43
亜鉛		6	6	6	6	6	6	6	6	6
銅ピリチオン		3	3	3	3	3	3	3	3	3
4,5-ジクロロ-2-メチル-4-イソプロピル-1,3-ジブチルベンゼン					1	1	1	1	1	3
トリジン-トリフェニルボラン										
2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル										
2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド										
N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素										
加水石膏D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1
ディスパロン4200-20		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ディスパロンA603-20X		4	4	4	4	4	4	4	4	4
キシレン		15.5	13.5	13.5	14.5	12.5	12.5	12.5	12.5	13.5
合計 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	貯蔵安定性	5	5	4	5	5	4	5	5	5
	防錆性	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	劣化度 (μ /2ヶ月)	13	21	20	15	24	22	25	26	14
	試験状況	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0103】

【表6】

表6

配合成分 (重量部)		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
共重合体溶液	S-1			26	22					
	S-2									
	S-3									
	S-4									
	S-5									
	S-6									
	S-7									
	S-8									
	S-9									
	S-10									
	S-11	26	22			26	26	26	26	
	H-1									
	H-2									
	H-3									
	H-4									
	H-5									26
トヨバックス160			2		0.6					
ルトナールA-26					2					
ロジン油酸										
ナフテン酸銅油酸										
チタン白		2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜硫酸銅		43	43	43	43	43	43	43	43	43
亜硫酸		6	6	6	6	6	6	6	6	6
銅ピリチオン		3	2	5	3	3	3	3	3	3
4,5-ジ(3-メチル-2-オキソ-1,4-ジヒドロ-2H-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ピリジン-3-イル)ジリジン-2-トリフェニルボラン			1		1					
2,4,6-トリクロロベンゾイルクロロトリル				2						
2,4,6-トリクロロフェニルメイルミド				1						
N,N-ジメチルクロロフェニル炭素					3					
加水石膏D-1		1	1	1	1	1	1	1	1	1
デイスパロン4200-20		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
デイスパロンA603-20X		4	4	4	4	4	4	4	4	4
キシレン		13.5	15.5	13.5	14.0	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
合計 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	貯蔵安定性	5	5	5	5	5	5	5	5	2
	防汚性	5	5	5	5	1	1	2	2	6
	清純度 (μ /2ヶ月)	11	12	13	14	4	4	5	6	109
	塗膜状態	5	5	6	5	5	5	5	5	1

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、共重合体S-1のGPCクロマトグラムである。

【図2】 図2は、共重合体S-2のGPCクロマトグラムである。

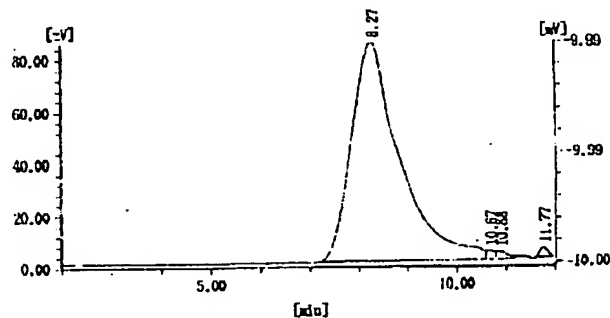
【図3】 図3は、共重合体S-3のGPCクロマトグラムである。

【図4】 図4は、共重合体S-1のIRスペクトルのチャートである。

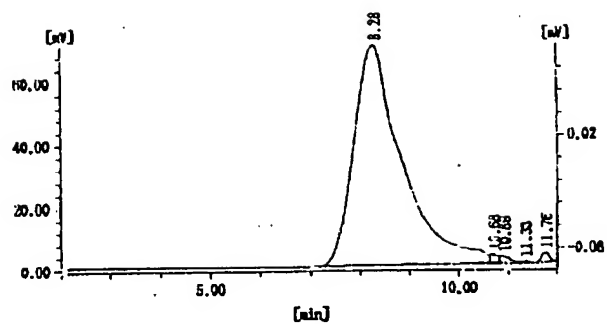
【図5】 図5は、共重合体S-2のIRスペクトルのチャートである。

【図6】 図6は、共重合体S-3のIRスペクトルのチャートである。

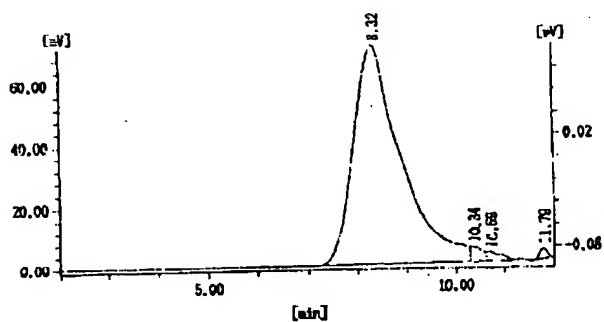
【図1】



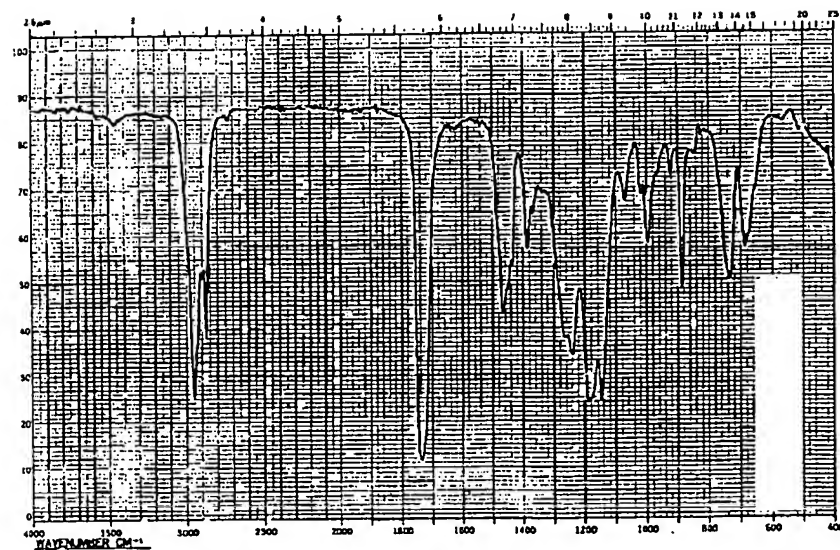
【图2】



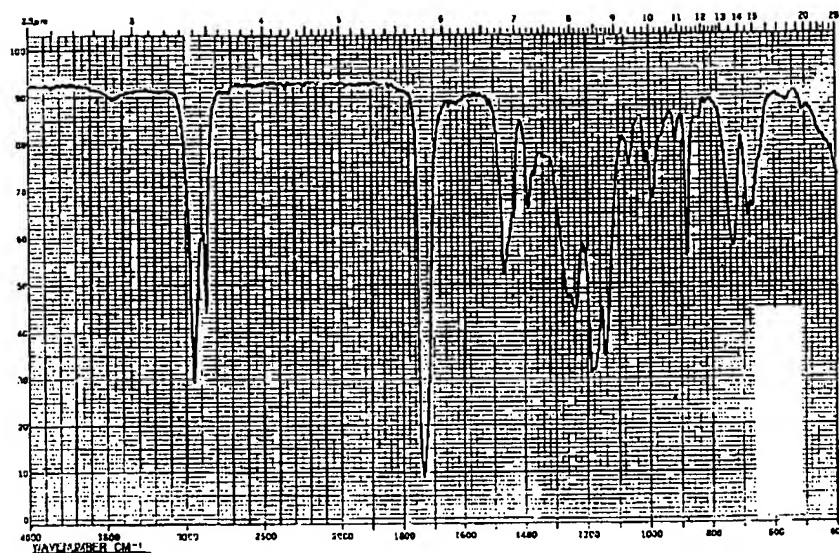
【图3】



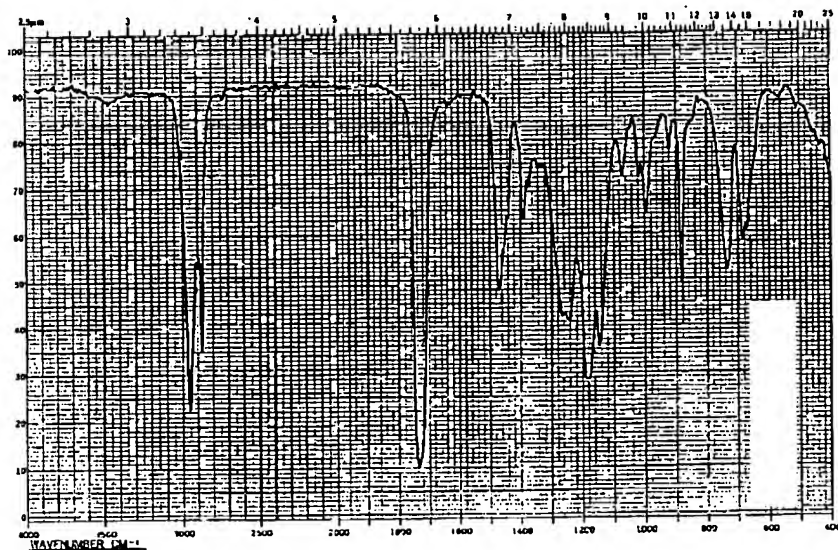
【图4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大 家 政 明
広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗
料株式会社内
(72)発明者 小 園 幸 夫
広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗
料株式会社内

(72)発明者 中 村 直 哉
広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗
料株式会社内

(20) H2001-26729 (P2001-26729A)

ドターム(参考) 4J038 BA231 CC021 CC071 CC081
CE052 CF021 CF091 CG141
CG151 CH031 CH041 CH071
CH121 CH131 CH141 CJ181
CL001 DF041 GA15 HA066
HA126 HA166 HA246 HA376
HA466 JA29 JA40 JB18
JB23 JB24 JB27 JB29 JB36
JC06 JC07 JC18 JC30 JC37
JC38 MA07 MA14 NA05 NA11
NA12 NA24 NA26 NA27 PA18
PB05 PC02 PC06 PC08 PC10